

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. Face Manufacturing Product Which Consists of a Carboxylic Acid Which Has N+1 Carbon Atom. By the temperature and the pressure which were heightened in the liquid phase, the constituent which consists of the alcohol which has n carbon atoms and/or its reactant derivative, a halogen and/or a halogenated compound precursor, water, and a carbon monoxide the [in polymer resin with the functional group chosen from hydrogen and a nitrogen content heterocyclic compound] -- the manufacture approach of the product which consists of a carboxylic acid characterized by making it react to the bottom of existence of the heterogeneity catalyst which consists of VIII group noble metals.
2. Approach given in the 1st term of claim whose alcohol is fatty alcohol which has 1-12 carbon atoms.
3. Approach given in the 1st term of claim or the 2nd term which chooses precursor from hydrogen halide, alkyl halide, aryl halide, metal halogenide, ammonium halide, halogenation phosphonium, halogenation arsonium, and halogenation stibonium.
4. Approach given in any 1 term of the 1-3rd terms of claim in which water is made to exist by 0.1 - 25% of the weight of concentration to weight of reaction mixture.
5. Approach given in the 4th term of claim in which water is made to exist by 0.1 - 6.0% of the weight of concentration to weight of reaction mixture.
6. Approach given in the 5th term of claim in which water is made to exist by 0.5 - 4% of the weight of concentration to weight of reaction mixture.
7. Approach given in any 1 term of the 1-6th terms of claim in which hydrogen is made to exist with partial pressure of 0.1 - 10barg.
8. the -- an approach given in any 1 term of the 1-7th terms of a claim whose VIII group noble metals are a rhodium or iridium.
9. Approach given in any 1 term of the 1-8th terms of claim whose polymer resin is un-permuting or permutation imidazole.
10. An approach given in the 9th term of a claim whose polymer resin is polybenzimidazole.
11. An approach given in any 1 term of the 1-8th terms of a claim whose polymer resin is porosity bridge formation 4- or 2-vinylpyridine copolymer in the free base or N-oxide mold.
12. An approach given in any 1 term of the 1-11th terms of a claim performed by the temperature of 50-250 degrees C, and the pressure of 1 - 500bargG.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

The manufacture approach of a carboxylic acid Generally this invention relates to manufacture of the carboxylic acid by carbonylating especially alcohol and/or its reactant derivative under existence of water and a heterogeneity carbonylation catalyst in the liquid phase about manufacture of the carboxylic acid by carbonylation of alcohol and/or its reactant derivative.

Manufacture of the acetic acid by iodide promotion carbonylation of the rhodium catalyst of the methanol in a homogeneity liquid phase reaction medium is the common knowledge approach, and is operated on a scale of industry. The desirable thing was accepted, in order that existence of the water in a carbonylation reaction might raise the selectivity to a request product over a certain period while promoting a carbonylation reaction. It is admitted that it is also desirable to use a heterogeneity carbonylation catalyst to make the product separation from a catalyst easy-size purpose. A heterogeneity carbonylation catalyst and its use are indicated by many patent official reports including USP [No. 5,155,261]; EP-A [-656811 / No.]; No. USP5,364,963; and USP No. 5,360,929. USP No. 5,155,261 be indicating the manufacture approach of the acetic acid characterize by the process make to react to the bottom of existence of the catalyst which come to support the rhodium matter filled up with the insoluble polymer which have an iodide accelerator acid and the qualification free base, N-oxide, or the fourth class-sized pyridine radical for a methanol at the pressure of about 65-80 bars and the temperature of about 170-200 degrees C to less than (it express as a metal) about 10% of the weight of the polymer component.

EP-A -656811 [No.] is indicating the catalyst constituent for using it for the carbonylation which consists of a polymer which has the qualification pyrrolidone radical which supported the catalyst accelerator which consists of rhodium matter and iodation alkyl.

USP No. 5,364,963 is indicating the catalyst for manufacturing an acetic acid from the methanol which consists of a rhodium complex supported by porous bridge formation vinylpyridine resin, and the carbon monoxide, and said vinylpyridine resin has 30 - 60% of degree of cross linking, the pore volume of 0.2 - 0.4 cc/g, and the average pore diameter of 20-100nm.

USP No. 5,360,929 is indicating at the last the manufacture approach of an anhydrous carboxylic acid of making it contacting under existence of the catalyst which consists of an insoluble polymer base material which has the fourth class-sized N-base of qualification or the alkylation N-oxide pyridine radical which supported the rhodium matter for the reaction constituent which consists of carboxylate, halogenation hydrocarbyl and/or hydrocarbyl ether reagent, and a halogenation hydrocarbyl accelerator, and maintains the anhydrous carboxylic acid of finite concentration in a reaction constituent covering all processes in this approach at it.

The problem accompanying use of the heterogeneity catalyst in the carbonylating method is a problem of leaching of the catalyst matter (typically rhodium) from the charge of supporting material. For example, : currently described as follows at USP No. 5,360,929 "it was contrary to the publication of U.S. Pat. No. 5,155,261, and carrying out leaching of the rhodium from a polymer base material to the bottom of existence of the aqueous liquid phase under the typical carbonylation conditions of a high

pressure and temperature was found out this time. Leaching of this kind of rhodium can show the difficulty referred to as needing recovery of a rhodium, when carrying out consecutive operation of this approach, for example."

: which this problem is mentioned by EP-A -0567331 [No.], and has been described as follows "the continuation carbonylation of the methanol under existence of the methyl iodide accelerator using the flow mold reactor which has the fixed bed of a rhodium support polymer catalyst is shown in applied KYATARISHISU, such as HORUTOKAYAERU, the 67th volume, and the 269-278th page (1991). However, according to this report, leaching of a rhodium arises fairly, and it becomes about 4.6 times as low as the case where intrinsic activity is a homogeneity catalyst, after divisor time amount from initiation of a reaction."

Therefore, in case the problem which should be solved makes the product which carbonylates alcohol and/or its reactant derivative under existence of water and a heterogeneity carbonylation catalyst in the liquid phase, and contains a carboxylic acid generate, it is decreasing leaching of the activity catalyst matter from the quality of support. this invention person etc. traced that it was that solution of this problem performs a carbonylation in additional hydrogen existence.

Conventionally, hydrogen was used for the carbonylation reaction. For example, said USP No. 5,360,929 could make hydrogen exist in carbon monoxide feed as an auxiliary accelerator, and the solution over the problem of rhodium leaching from a heterogeneity catalyst says that it is maintenance covering all the processes of the anhydrous carboxylic acid of the finite concentration in a reaction constituent. This patent official report is emphasizing that water and/or alcohol do not exist in a reaction constituent substantially while a reaction constituent is substantially maintained by anhydrous by using the reaction constituent with which the anhydrous carboxylic acid of finite concentration is maintained. This is different from the approach of this invention that a product consists of an acetic acid while making both water and alcohol, or its reactant derivative exist in a reaction constituent.

The method of carbonylating under existence of hydrogen is indicated by EP-B -0250189 [No.]. The feed stock which becomes more substantial than the alcohol which has carbon atoms fewer one piece than a carboxylic acid in this approach A low-grade carboxylic acid is made to generate by making it react with a carbon monoxide with the carbonylation reactor holding the liquid reaction medium containing a rhodium catalyst. The catalyst stabilizing agent with which this approach is chosen from the iodide which is fusibility by said reaction medium at the (a) room temperature in the water of the specified quantity into said reaction medium on the occasion of the process of said reaction, (b) The iodide derivative of the low-grade hydrocarbon corresponding to said alcohol, and (c) -- while consisting of maintaining together with the ester of said alcohol and said carboxylic acid and maintaining the hydrogen partial pressure of 4psi(s) (27.58kPA) at least under a reaction condition, it is characterized by using the amount of water as said less than 14% of the weight of reaction medium. This invention does not cope with the problem of activity catalyst matter leaching from a base material on the occasion of a heterogeneity catalyst carbonylation, and is actually unstated per use of a heterogeneity carbonylation catalyst over the whole indication.

Therefore, this invention is faced manufacturing the product which consists of a carboxylic acid which has $n+1$ carbon atom. By the temperature and the pressure which were heightened in the liquid phase, the constituent which consists of the alcohol which has n carbon atoms and/or its reactant derivative, a halogen and/or a halogenated compound precursor, water, and a carbon monoxide the [in polymer resin with the functional group chosen from hydrogen and a nitrogen content heterocyclic compound] -- the manufacture approach of the product which consists of a carboxylic acid characterized by making it react to the bottom of existence of the heterogeneity catalyst which consists of VIII group noble metals is offered.

the fatty alcohol with which the alcohol which has n carbon atoms has 1-12 carbon atoms [1-6] preferably suitably -- it can carry out -- a methanol, ethanol, propanol and isopropanol, a butanol, and a pentanol -- and it passes and KISANORU is included. Suitable alcohol is a methanol and the carbonylation product contains an acetic acid and/or methyl acetate. The reactant derivative of the alcohol which can be used as an addition as the alternative plan includes the ester of the alcohol which

has the dialkyl ether and n carbon atoms which have n carbon atoms, and the KARUPON acid which has n+1 carbon atom. The reactant derivative which a methanol fits includes methyl acetate, wood ether, and a methyl iodide. The mixture of two or more sorts of alcohol and/or its reactant derivative, for example, the mixture of a methanol and methyl acetate, can be used.

Either of the halogenated compounds which can be made into a halogen or hydrogen halide, alkyl halide or aryl, a metal halogenide or ammonium halide, phosphonium, arsonium, or the stibonium as an accelerator can be used. The accelerator which contains an iodide as a halogen part is suitable. An accelerator is iodation alkyl which has an alkyl part corresponding to alcohol and/or its reaction derivative (for example, methyl iodide) preferably.

Water is the indispensable component of the reaction mixture in the approach of this invention. Water can be made to exist from 0.1 % of the weight in the amount to 25 % of the weight mostly to the weight of a reaction mixture suitably. typical -- said inside of wide range -- two sorts of range -- being distinguishable -- the 1st range -- 0.1 -- size -6.0 % of the weight -- desirable -- about 0.5 - 4 % of the weight -- it is -- this -- "low-water-flow" conditions -- it can call -- the 2nd range -- 6.0% -- size - 25% of the weight, it is 8 - 18 % of the weight preferably, and this can be called "flood" conditions. Generally water is generated as a by-product of esterification on the occasion of a carbonylation process. It can circulate through this water to a reaction mixture. Generally, it is necessary to include water in a reaction constituent especially about "flood" conditions.

Carbon monoxide reagent can be substantially made pure, or can also contain an impurity like a carbon monoxide, methane, nitrogen, noble gas, and C1 - C4 paraffin hydrocarbon.

Per engine performance of this invention, indispensable hydrogen can be supplied with carbon monoxide reagent, or can also be supplied separately. In a continuous magnetization method, hydrogen can be supplied continuously or intermittently. The amount of the hydrogen needed for attaining the advantage of this invention changes according to the specific reaction condition used at least. Typically, 0.1-10 bars of 0.4-8 bars of hydrogen partial pressures can be made into 1-4 bars especially preferably. the heterogeneity catalyst to be used -- the -- VIII group noble metals are included on a base material. These noble metals are combined with polymer resin with the functional group chosen from a nitrogen content heterocyclic compound. Polymer resin can be made into for example, a 2-pyridyl-2-imidazole, a benzimidazole 5-benzimidazole carboxylic acid, a hydroxy permutation imidazole and a non-permuted imidazole like the benzimidazole, or a permutation imidazole.

Furthermore, a polymer can also be made into the polymer which has a fourth class-sized N-base of qualification, or an alkylation N-oxide pyridine radical. Preferably, polymer resin is porous bridge formation 4- or 2-vinylpyridine copolymer on the spot, respectively. [in / by halogenation hydrocarbyl / class/ the / fourth /-izing the alkylated free base mold, or N-oxide mold] The halogenation hydrocarbyl for which are suitable is described above about a halogenated compound precursor.

Polymer resin is more preferably created from the bridge formation Pori (4- or 2-vinylpyridine) copolymer of the porosity which can carry out commercial acquisition from the Rayleigh in dust lease company as for example, Rey Rex (trademark). These examples are Rey Rex (trademark) 225, Rey Rex (trademark) 402, Rey Rex (trademark) 425, and Rey Rex HP resin. These Rey Rex TM copolymer pyridine ring is coupled directly with a polymer frame in the 4- or 2-location, and, subsequently this makes a bridge construct with the divinylbenzene of existing predetermined %. For example, Rey Rex (trademark) 425 is a suitable polymer, and this is 25% bridge formation copolymer with divinyl BENSEN which can carry out commercial acquisition with 4-vinylpyridine, and shows a convenient insoluble bead mold, high porosity, good thermal stability, and a high-concentration metal binding site. Rey Rex (trademark) 425 may receive with the bead dimension of about 18-50 meshes typically. The temperature stability about prolonged use of Rey Rex (trademark) 425 polymer is about 260 degrees C, and this is especially attached to the method of carbonylating industrial, and is practical.

Other suitable polymers include other bridge formation Pori (4- and 2-vinylpyridine) copolymers which can carry out commercial acquisition as Rey Rex (trademark) 402 and 225. Rey Rex (trademark) 225 is 25% bridge formation copolymer with the divinylbenzene which can carry out commercial acquisition with 2-vinylpyridine among these. Rey Rex (trademark) 402 is 2% bridge formation copolymer with the

divinylbenzene which can carry out commercial acquisition with 4-vinylpyridine. In the field where others correspond, Rey Rex (trademark) 225 is the same as above-mentioned Rey Rex (trademark) 425 in the engine performance.

Rey Rex (trademark) 402 -- Rey Rex's (trademark) 225 and 425 about 60 mesh - unlike the bead mold which has a particle dimension low a little, although it is granularity powder, it has about 225 degrees C [per prolonged use] maximum temperature which can be permitted.

It is suitable for other polymers which have the pyridine radical or pyridyl radical other than the Rey Rex (trademark) polymer creating the catalyst of this invention. These include a polymer like for example, KEX(trademark) 316 polymer amineresin. The crosslinked polymer containing vinylpyridine can be created by the reaction of the suitable vinylpyridine and divinyl ZEMBEN under existence of the water solution of the benzoyl peroxide in the inside of toluene and a hydrocellulose, a sodium chloride, and sodium hydride, and styrene. The Pori (4- and 2-vinylpyridine) copolymer and the further detail about the creation can be seen to U.S. Pat. No. 5,155,261.

the -- the VIII group noble-metals matter -- the [of arbitration] -- it is a VIII group noble-metals content compound, and it can combine with class[the / of qualification/ fourth]-izing or the alkylation pyridine radical of an insoluble polymer base material, and an activity carbonylation catalyst can be generated. A suitable metal is a rhodium or iridium.

The examples of a suitable rhodium content compound useful to creation of a heterogeneity catalyst are RhCl_3 , [2], RhCl_3 hydrate, RhBr_3 hydrate, RhI_3 and $\text{Rh}(\text{OH})_3$, Rh_2O_3 , and an acetic-acid rhodium.

The example of a suitable iridium content compound useful to creation of a heterogeneity catalyst IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2]_2$, 2, 2, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]\text{-H}^+$, [-- Ir -- (-- CO --) -- 2B -- r -- two --] - H -- + -- [-- Ir -- (-- CO --) -- two -- I -- four --] - H -- + -- [-- Ir (CH_3) -- I -- three -- (-- CO --) -- two --] - H -- + -- Ir -- four (CO) --

12, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, an iridium metal, Ir_2O_3 , and IrO_2 and $\text{Ir}(\text{CO})(\text{acac})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, acetic-acid iridium, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{OAc}]$, and hexa KURORU iridium acid $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ are included, and it is the chlorine free complex, for example, the acetate, oxalate, and acetoacetic-acid salt of iridium preferably.

The metal matter in a base material is made to exist at 0.05 - 4 % of the weight preferably to 8% of the weight of a support catalyst typically.

A heterogeneity catalyst also contains an accelerator further preferably. The accelerator for which are suitable is chosen from a ruthenium, an osmium, a tungsten, a rhenium, zinc, cadmium, iridium, a gallium, and mercury. An accelerator is preferably chosen from a ruthenium and an osmium.

The example of a suitable ruthenium content compound useful to creation of a promotion heterogeneity catalyst Ruthenium chloride (III), a ruthenium chloride (III) Samizu salt, ruthenium chloride (IV), and bromination -- a ruthenium (III) -- A ruthenium metal, ruthenium oxide, a formic acid ruthenium (III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{-H}^+$, A tetrapod (aceto) KURORU ruthenium (II, III), an acetic-acid ruthenium (III), A propionic-acid ruthenium (III), a butanoic acid ruthenium (III), ruthenium PENTA carbonyl, Triruthenium dodecacarbonyl and mixed ruthenium halo carbonyl, For example, a dichloro tricarbonyl ruthenium (II) dimer, a dibromo tricarbonyl ruthenium (II) dimer, and other organic ruthenium complexes, For example, tetra-clo RUBISU (4-cymene) JIRUTENIUMU (II) tetra-clo RUBISU (benzene) JIRUTENIUMU (II), A dichloro (cyclo OKUTA -1, 5-diene) ruthenium (II) polymer and a tris (acetylacetonate) ruthenium (III) are included.

The example of a suitable osmium content compound useful to creation of a promotion heterogeneity catalyst A chlorination osmium (III) (a hydrate and anhydrous), An osmium metal, an osmium tetroxide, trio SUMIUMU dodecacarbonyl, $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ 2, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{-H}^+$, pen TAKURORU-mu-nitro -- a blunder -- an osmium, mixed osmium halo carbonyl, for example, a tricarbonyl dichloro osmium (II) dimer, and other organic osmium complexes are included.

an accelerator -- a source of supply -- ***** -- using it -- obtaining -- being suitable -- a tungsten -- content -- a compound -- an example -- W -- (-- CO --) -- six -- WCl_4 -- four -- WCl_6 -- six -- WBr_6 -- five -- - WI -- two -- or -- C -- nine -- H -- 12 -- W -- (-- CO --) -- three -- and -- arbitration -- a tungsten -- KURORU - BUROMO - or -- IODO - a carbonylation -- a compound -- including .

The example of the suitable rhenium content compound which can be used as a source of supply of an accelerator includes $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, ReCl_3 and $x\text{H}_2\text{O}$, 2, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^-$ H^+ , and ReCl_5 and $y\text{H}_2\text{O}$.

The example of the suitable cadmium content compound which can be used as a source of supply of an accelerator includes $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, CdI_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, and acetylacetonate acid cadmium.

The example of the suitable mercury content compound which can be used as a source of supply of an accelerator is $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.

2 , HgI_2 , HgBr_2 , HgCl_2 and Hg_2I_2 , and Hg_2Cl_2 are included.

The example of the suitable zinc content compound which can be used as a source of supply of an accelerator is $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

2 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnI_2 , ZnBr_2 , ZnCl_2 , and acetylacetonate acid zinc are included.

The example of the suitable gallium content compound which can be used as a source of supply of an accelerator includes an acetylacetonate acid gallium, an acetic-acid gallium, GaCl_3 , GaBr_3 and GaI_3 , Ga_2Cl_4 , and $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

The example of the suitable indium content compound which can be used as a source of supply of an accelerator includes an acetylacetonate acid indium, an acetic-acid indium, and InCl_3 , InBr_3 , InI_3 , InI and $\text{In}(\text{OH})_3$.

the mole ratio of each accelerator and the metal of the 8th group matter -- suitable -- $0.1:1$ - $15:1$ -- it is the range of $0.5:1$ - $10:1$ preferably.

The approach of this invention is suitably operated with the total pressure of the range of 10 - 60 barg preferably one to 500 barg.

This approach is suitably performed at the temperature of the range of 50 - 250 degrees C, and a practical upper limit operating temperature is dependent on the thermal stability of a catalyst. desirable -- temperature -- the range of 100 - 200 degrees C -- it is the range of 150 - 200 degrees C especially preferably.

This approach can be preferably operated as a continuous magnetization method as a batch method or a continuous magnetization method.

Hereafter, a comparative study and an example explain this invention.

Creation of the preliminary formation catalyst from Rey Rex (trademark) 425 resin Resin was supplied in the condition (40 - 50%) of having got wet (Rayleigh in dust lease in corporation company). The methanol removed water. Desiccation resin was made to form into 4 class by the superfluous methyl iodide in a methanol solvent by indoor temperature and an indoor pressure.

Subsequently, a methanol washes resin, and the air-drying was carried out while removing by the unreacted methyl iodide.

Experiment All experiments were conducted using the Hastelloy B-2 (trademark) autoclave with which it was equipped with the liquid sample extraction system and cooling coil in a DISUPASHIMAKKUSU (trademark) stirrer, a liquid catalyst impregnation facility, and a site and which is 300ml . The gas supply section to an autoclave was prepared from the ballast container, supplied distributed gas, and maintained the autoclave to the constant pressure. The specific reactor presentation (reactor presentation based on the low-temperature degasifying volume) was calculated for the rate and the rhodium conversion rate (the number of acetic-acid mols / the number of rhodium mols /h) using the rate of gas absorption at a certain time in a reaction process.

The autoclave was filled up with Rey Rex resin about the carbonylation experiment of each batch.

Subsequently, while carrying out the pressure test of the reactor with nitrogen, it exhausted through the gas sampling system. Subsequently, the flash plate of the carbon monoxide (3×5 barg) was carried out to the autoclave. Subsequently the autoclave was filled up with the liquid component of the remainder of a reaction constituent through the liquid addition port. Subsequently, the autoclave was pressurized with the carbon monoxide (typically 4 barg(s)), and it heated, agitating to the reaction temperature of 190 degrees C (1500rpm).

Subsequently, it was made to go up to the actuation pressure (30 barg) of a request of total pressure, and the carbon monoxide was supplied to this from the ballast container. The reactor pressure was

maintained by supply of the gas from a ballast container over the whole experiment (**0.5barg). The gas absorption from a ballast container was measured with a data log facility covering the whole process of an experiment. Within **1 degree C of request reaction temperature, actual reaction temperature was maintained by the heating mantle connected to the Euro term (trademark) controller. Furthermore, the cooling coil removed superfluous heat of reaction. After termination of a reaction, while separating the ballast container, the flash plate of the sampling system was carried out with reactor liquid, and while extracting the sample subsequently, ICP analyzed per rhodium. Subsequently, the cooling coil was made to cool a reactor quickly by use. The gas and the liquid product of a head space were sampled, and the gas chromatography analyzed.

Base-line reaction under comparative study 1 "low-water-flow" conditions The batch type autoclave was filled up with Rey Rex (trademark) 425 resin (25ml, 15.8g) in advance of the pressure test. It dissolved in the acetic acid (12.0g, 0.2 mols), and this autoclave was filled up with a methyl iodide (20g, 0.14 mols), an acetic acid (54.9g, 0.91 mols), methyl acetate (50.1g, 0.68 mols), water (13g, 0.72 mols), and 2 (0.128g, 0.33 millimol).

When it was calculated that methyl-acetate concentration (carbon monoxide) is 20 % of the weight, the reaction rate was calculated as they are a 1098Rh conversion rate / hr. By 10% of the weight of methyl-acetate concentration, reaction rates were a 586Rh conversion rate / hr.

The liquid sample contained 0.7 ppm Rh in 7.5% of methyl acetate, 2.3% of water, and 12.2% of methyl iodide.

Base-line reaction under comparative study 2 "flood" conditions The batch type autoclave was filled up with Rey Rex (trademark) 425 resin (25ml, 15.8g) in advance of the pressure test. To this autoclave, it is an acetic acid (12.0g, 0.2 mols) about a methyl iodide (20g, 0.14 mols), an acetic acid (48.0g, 0.80 mols), methyl acetate (50.0g, 0.68 mols), water (20g, 1.11 mols), and 2 (0.12g, 0.33 millimol).

It was alike, and was dissolved and filled up.

When it was calculated that methyl-acetate concentration (carbon monoxide) is 20 % of the weight, the reaction rate was calculated as they are a 1558Rh conversion rate / hr. By 10% of the weight of methyl-acetate concentration, reaction rates were a 892Rh conversion rate / hr.

The liquid sample contained 20.8 ppm Rh in 5.5% of methyl acetate, 6.1% of water, and 12.1% of methyl iodide.

Comparative studies 1 and 2 are not the examples of this invention. It is because it carbonylated under un-existing [of hydrogen]. These are only included for the comparative purpose.

It carbonylates under existence of the hydrogen under example 1 "low-water-flow" conditions. It is Rey Rex 425 resin (25ml, 15.3g) to a batch type autoclave.

It was filled up in advance of the pressure test. The flash plate of this autoclave was carried out from hydrogen (3x5barg), and, subsequently to an acetic acid (12.0g, 0.2 mols), the autoclave was dissolved and filled up with a methyl iodide (20.1g, 0.14 mols), an acetic acid (55.6g, 0.93 mols), methyl acetate (50.0g, 0.68 mols), water (13.0g, 0.72 mols), and 2 (0.1298g, 0.33 millimol). The autoclave was pressurized from the hydrogen of 1barg and, subsequently it pressurized with the 3-bar carbon monoxide in advance of heating.

When it was calculated that methyl-acetate concentration is 20 % of the weight, the reaction rate was calculated as they are a 1166Rh conversion rate / hr. Reaction rates were a 606Rh conversion rate / hr by 10% of the weight of methyl-acetate concentration.

The liquid sample contained 0.2 ppm Rh in 6.4% of methyl acetate, 2.1% of water, and 12.1% of methyl iodide.

Carbonylation under existence of the hydrogen under example 2 "flood" conditions It is Rey Rex 425 resin (25ml, 13.2g) to a batch type autoclave.

It was filled up in advance of the pressure test. The flash plate of this autoclave was carried out from hydrogen (3x5barg), and, subsequently to an acetic acid (12.0g, 0.2 mols), the autoclave was dissolved and filled up with a methyl iodide (20.0g, 0.14 mols), an acetic acid (47.9g, 0.80 mols), methyl acetate (50.0g, 0.68 mols), water (20.0g, 1.11 mols), and 2 (0.127g, 0.33 millimol). The autoclave was pressurized from the hydrogen of 1barg and, subsequently it pressurized with the 3-bar carbon monoxide

in advance of heating.

When it was calculated that methyl-acetate concentration is 20 % of the weight, the reaction rate was calculated as they are a 1584Rh conversion rate / hr. Reaction rates were a 926Rh conversion rate / hr by 10% of the weight of methyl-acetate concentration.

The liquid sample contained 12.1 ppm Rh in 7.1% of methyl acetate, 6.5% of water, and 12.2% of methyl iodide.

It carbonylates under existence of the hydrogen under example 3 "flood" conditions. It is Rey Rex 425 resin (25ml, 13.4g) to a batch type autoclave.

It was filled up in advance of the pressure test. The flash plate of this autoclave was carried out from hydrogen (3x5barg), and, subsequently to an acetic acid (12.0g, 0.2 mols), the autoclave was dissolved and filled up with a methyl iodide (20.1g, 0.14 mols), an acetic acid (48.5g, 0.81 mols), methyl acetate (50.0g . 0.68 mols), water (20.0g, 1.11 mols), and 2 (0.126g, 0.32 millimol). The autoclave was pressurized from the hydrogen of 4barg(s) and, subsequently it pressurized with the 9-bar carbon monoxide in advance of heating. The total pressure of the autoclave in the case of a reaction was maintained to 33barg(s) (that is, in order to contrast with a comparative study 2, the partial pressure of a carbon monoxide is maintained).

When it was calculated that methyl-acetate concentration is 20 % of the weight, the reaction rate was calculated as they are a 1913Rh conversion rate / hr. Reaction rates were a 1113Rh conversion rate / hr by 10% of the weight of methyl-acetate concentration.

The liquid sample contained 15.2 ppm Rh in 4.6% of methyl acetate, 5.8% of water, and 12.1% of methyl iodide.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-508759

(P2002-508759A)

(43) 公表日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 51/12		C 0 7 C 51/12	
53/08		53/08	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-503951
 (86) (22) 出願日 平成10年6月12日 (1998. 6. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成11年12月15日 (1999. 12. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB98/01726
 (87) 国際公開番号 WO98/57918
 (87) 国際公開日 平成10年12月23日 (1998. 12. 23)
 (31) 優先権主張番号 9712601. 5
 (32) 優先日 平成9年6月16日 (1997. 6. 16)
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US

(71) 出願人 ビービー ケミカルズ リミテッド
 イギリス国、イーシー2エム 7ビーエ
 イ、ロンドン、フィンズバリー サーカス
 1、ブリタニック ハウス
 (72) 発明者 ジョーンズ、マイケル、ディビッド
 イギリス国、エイチユー17 8イーエヌ、
 ヨークシャー、イースト ライディング、
 ベバリー、ウェストウッド ロード 23
 (74) 代理人 弁理士 浜田 治雄

(54) 【発明の名称】 カルボン酸の製造方法

(57) 【要約】

$n + 1$ 個の炭素原子を有するカルボン酸からなる生成物の製造方法は、 n 個の炭素原子を有するアルコールおよび/またはその誘導体とハロゲンおよび/またはハロゲン化合物先駆体と水と一酸化炭素とからなる組成物を液相にて高められた温度および圧力で、水素および窒素含有複素環化合物から選択される官能基を持ったポリマー樹脂における第VII族貴金属物質からなる不均質触媒の存在下に反応させることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

1. $n + 1$ 個の炭素原子を有するカルボン酸からなる生成物を製造するに際し、 n 個の炭素原子を有するアルコールおよび／またはその反応性誘導体とハロゲンおよび／またはハロゲン化合物先駆体と水と一酸化炭素とからなる組成物を液相にて高められた温度および圧力で、水素および窒素含有複素環化合物から選択される官能基を持ったポリマー樹脂における第V I I I族貴金属からなる不均質触媒の存在下に反応させることを特徴とするカルボン酸からなる生成物の製造方法。
2. アルコールが1～12個の炭素原子を有する脂肪族アルコールである請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 先駆体をハロゲン化水素、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化ホスホニウム、ハロゲン化アルソニウムおよびハロゲン化スチボニウムから選択する請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。
4. 水を反応混合物の重量に対し0.1～25重量%の濃度にて存在させる請求の範囲第1～3項のいずれか一項に記載の方法。
5. 水を反応混合物の重量に対し0.1～6.0重量%の濃度にて存在させる請求の範囲第4項に記載の方法。
6. 水を反応混合物の重量に対し0.5～4重量%の濃度にて存在させる請求の範囲第5項に記載の方法。
7. 水素を0.1～10 bar gの分圧にて存在させる請求の範囲第1～6項のいずれか一項に記載の方法。
8. 第V I I I族貴金属がロジウムもしくはイリジウムである請求の範囲第1～7項のいずれか一項に記載の方法。
9. ポリマー樹脂が未置換もしくは置換イミダゾールである請求の範囲第1～8項のいずれか一項に記載の方法。
10. ポリマー樹脂がポリベンズイミダゾールである請求の範囲第9項に記載の方法。

11. ポリマー樹脂が、遊離塩基またはN-オキシド型における多孔質架橋4-もしくは2-ビニルピリジンコポリマーである請求の範囲第1～8項のいずれか一項に記載の方法。

12. 50～250℃の温度および1～500 barg Gの圧力にて行う請求の範囲第1～11項のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

カルボン酸の製造方法

本発明は一般にアルコールおよび／またはその反応性誘導体のカルボニル化によるカルボン酸の製造に関し、特にアルコールおよび／またはその反応性誘導体を液相にて水および不均質カルボニル化触媒の存在下にカルボニル化することによるカルボン酸の製造に関するものである。

均質液相反応媒体におけるメタノールのロジウム触媒の沃化物促進カルボニル化による酢酸の製造は周知方法であって工業規模にて操作される。或る期間にわたり、カルボニル化反応における水の存在はカルボニル化反応を促進すると共に所望生成物への選択率を向上させるため望ましいことが認められていた。触媒からの生成物分離を容易化させる目的で不均質カルボニル化触媒を用いることが望ましいことも認められている。不均質カルボニル化触媒およびその使用はたとえばUSP 5, 155, 261号; EP-A-656811号; USP 5, 364, 963号; およびUSP 5, 360, 929号を含め多くの特許公報に記載されている。

USP 5, 155, 261号は、メタノールを約65～80バールの圧力および約170～200℃の温度にて沃化物促進剤酸および修飾遊離塩基、N-オキシドもしくは四級化ピリジン基を有する不溶性ポリマーをポリマー成分の約10重量%未満（金属として現す）まで充填されたロジウム物質を支持してなる触媒の存在下に反応させる工程を特徴とする酢酸の製造方法を開示している。

EP-A-656811号は、ロジウム物質と沃化アルキルからなる触媒促進剤とを支持した修飾ピロリドン基を有するポリマーからなるカルボニル化に使用するための触媒組成物を開示している。

USP 5, 364, 963号は多孔質の架橋ビニルピリジン樹脂に支持されたロジウム錯体からなるメタノールおよび一酸化炭素から酢酸を製造するための触媒を開示しており、前記ビニルピリジン樹脂は30～60%の架橋度と0.2～0.4 cc/gの気孔容積と20～100 nmの平均気孔直径とを有する。

最後にUSP 5, 360, 929号は、カルボン酸エステル、ハロゲン化ヒド

ロカルビルおよび／またはヒドロカルビルエーテル反応体およびハロゲン化ヒドロカルビル促進剤からなる反応組成物を、ロジウム物質を支持した修飾四級化N-塩基もしくはアルキル化N-オキシドピリジン基を有する不溶性ポリマー支持体からなる触媒の存在下に接触させる無水カルボン酸の製造方法を開示しており、この方法においては全過程にわたり反応組成物中に有限濃度の無水カルボン酸を維持する。

カルボニル化法における不均質触媒の使用に伴う問題は、支持材料からの触媒物質（典型的にはロジウム）のリーチングの問題である。たとえばUSP 5, 360, 929号には次のように記されている：

「米国特許第5, 155, 261号の記載に反しロジウムは高い圧力および温度の典型的カルボニル化条件下にて水性液相の存在下にポリマー支持体からリーチングすることが今回見出された。この種のロジウムのリーチングは、たとえばこの方法を連続操作する場合はロジウムの回収を必要とすると言う困難性を示しうる」。

この問題は、たとえばEP-A-0 567 331号にも言及されており、次のように述べている：

「ロジウム支持ポリマー触媒の固定床を有する流動型反応器を用いた沃化メチル促進剤の存在下におけるメタノールの連続カルボニル化はホルトカヤエル等、アプライド・キャタリシス、第67巻、第269～278頁（1991）に示されている。しかしながら、この報告によればロジウムのリーチングが相当に生じて、反応の開始から約数時間後に固有活性が均質触媒の場合よりも約4.6倍低くなる」。

従って解決すべき問題は、アルコールおよび／またはその反応性誘導体を液相にて水および不均質カルボニル化触媒の存在下にカルボニル化してカルボン酸を含む生成物を生成させる際、支持物質からの活性触媒物質のリーチングを減少させることである。本発明者等は、この問題の解決がカルボニル化を追加の水素存在にて行うことであることを突き止めた。

従来、カルボニル化反応に水素が使用されていた。たとえば前記USP 5,

360, 929号は、一酸化炭素供給原料に水素を補助促進剤として存在させることができ、不均質触媒からのロジウムリーチングの問題に対する解決策が反応組成物における有限濃度の無水カルボン酸の全工程にわたる維持であると述べている。この特許公報は、有限濃度の無水カルボン酸が維持される反応組成物を用いることにより反応組成物が実質的に無水に維持されると共に実質的に水および／またはアルコールが反応組成物に存在しないことを強調している。これは、水およびアルコールもしくはその反応性誘導体の両者を反応組成物中に存在させると共に生成物が酢酸からなる本発明の方法とは相違する。

EP-B-0250189号にも、水素の存在下におけるカルボニル化法が記載されている。この方法においては、カルボン酸よりも1個少ない炭素原子を有するアルコールより実質的になる供給物を、ロジウム触媒を含有する液体反応媒体を保持したカルボニル化反応器にて一酸化炭素と反応させることにより低級カルボン酸を生成させ、この方法は前記反応の過程に際し前記反応媒体中に所定量の水を(a)室温にて前記反応媒体に可溶性である沃化物から選択される触媒安定化剤、(b)前記アルコールに対応する低級炭化水素の沃化物誘導体、および(c)前記アルコールと前記カルボン酸とのエステルと一緒に維持することからなり、反応条件下で少なくとも4 p s i (27.58 k P A)の水素分圧を維持すると共に水の量を前記反応媒体の14重量%未満にすることを特徴とする。この発明は、不均質触媒カルボニル化に際し支持体からの活性触媒物質リーチングの問題に対処せず、実際に開示全体にわたり不均質カルボニル化触媒の使用につき記載がない。

従って本発明は、 $n+1$ 個の炭素原子を有するカルボン酸からなる生成物を製造するに際し、 n 個の炭素原子を有するアルコールおよび／またはその反応性誘導体とハロゲンおよび／またはハロゲン化合物先駆体と水と一酸化炭素とからなる組成物を液相にて高められた温度および圧力で、水素および窒素含有複素環化合物から選択される官能基を持ったポリマー樹脂における第V I I I族貴金属からなる不均質触媒の存在下に反応させることを特徴とするカルボン酸からなる生成物の製造方法を提供する。

n 個の炭素原子を有するアルコールは好適には1～12個、好ましくは1～

6個の炭素原子を有する脂肪族アルコールとすることができ、メタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノール、ブタノール、ペンタノールおよびヘキサノールを包含する。好適アルコールはメタノールであり、そのカルボニル化生成物は酢酸および／または酢酸メチルを含む。その代案として或いは追加として使用しうるアルコールの反応性誘導体は n 個の炭素原子を有するジアルキルエーテルおよび n 個の炭素原子を有するアルコールと $n+1$ 個の炭素原子を有するカルボン酸とのエステルを包含する。メタノールの適する反応性誘導体はたとえば酢酸メチル、ジメチルエーテルおよび沃化メチルを包含する。2種以上のアルコールおよび／またはその反応性誘導体の混合物、たとえばメタノールと酢酸メチルとの混合物も使用することができる。

促進剤としてはハロゲンまたはたとえばハロゲン化水素、ハロゲン化アルキルもしくはアリール、金属ハロゲン化物またはハロゲン化アンモニウム、ホスホニウム、アルソニウムもしくはスチボニウムとしうるハロゲン化合物のいずれかを用いることができる。ハロゲン部分として沃化物を含有する促進剤が好適である。好ましくは促進剤は、アルコールおよび／またはその反応誘導体（たとえば沃化メチル）に対応するアルキル部分を有する沃化アルキルである。

水は本発明の方法における反応混合物の必須成分である。好適には水を、反応混合物の重量に対し0.1重量%より多く25重量%までの量にて存在させることができる。典型的には前記広範囲内で2種の範囲を区別することができ、第1の範囲は0.1より大～6.0重量%、好ましくは約0.5～4重量%であり、これは「低水」条件と称することができ、第2の範囲は6.0%より大～25重量%、好ましくは8～18重量%であり、これは「高水」条件と称することができる。水は一般にカルボニル化プロセスに際しエステル化の副生物として生成される。この水は反応混合物に循環することができる。一般に、特に「高水」条件については反応組成物中に水を含ませる必要がある。

一酸化炭素反応体は実質的に純粋とすることができ、或いはたとえば一酸化炭素、メタン、窒素、貴ガスおよび $C_1 \sim C_4$ パラフィン系炭化水素のような不純物を含有することもできる。

本発明の性能につき必須の水素は、一酸化炭素反応体と共に供給することが

でき、或いは別途に供給することもできる。連続法においては水素を連続的または間歇的に供給することができる。本発明の利点を達成するのに必要とされる水素の量は、少なくとも用いる特定反応条件に応じて変化する。典型的には、水素分圧は0.1～10バール、好ましくは0.4～8バール、特に1～4バールとすることができる。

用いる不均質触媒は第V I I I族貴金属を支持体上に含む。この貴金属は、窒素含有複素環化合物から選択される官能基を持ったポリマー樹脂に結合する。ポリマー樹脂はたとえば2-ピリジル-2-イミダゾール、ベンズイミダゾール、5-ベンズイミダゾールカルボン酸およびヒドロキシ置換イミダゾールおよびベンズイミダゾールのような未置換イミダゾールもしくは置換イミダゾールとすることができる。

さらにポリマーは修飾四級化N-塩基またはアルキル化N-オキシドピリジン基を有するポリマーとすることもできる。好ましくは、ポリマー樹脂はハロゲン化ヒドロカルビルによりその場でそれぞれ四級化もしくはアルキル化された遊離塩基型もしくはN-オキシド型における多孔質の架橋4-もしくは2-ビニルピリジンコポリマーである。適するハロゲン化ヒドロカルビルは、ハロゲン化合物先駆体に関し前記したものである。

より好ましくはポリマー樹脂は、たとえばレイレックス（商標）としてレイリー・インダストリース社から市販入手しうるような多孔質の架橋ポリ（4-もしくは2-ビニルピリジン）コポリマーから作成される。これらの例はレイレックス（商標）225、レイレックス（商標）402、レイレックス（商標）425およびレイレックスHP樹脂である。これらレイレックスTMコポリマーピリジン環はその4-もしくは2-位置にてポリマー骨格に直接結合し、次いでこれは存在する所定%のジビニルベンゼンと架橋させる。たとえばレイレックス（商標）425が好適ポリマーであり、これは4-ビニルピリジンと市販入手しうるジビニルベンゼンとの25%架橋コポリマーであって便利な不溶性ビーズ型と高い多孔度と良好な熱安定性と高濃度の金属結合部位とを示す。レイレックス（商標）425は典型的には約18～50メッシュのビーズ寸法にて入手しうる。レイレックス（商標）425ポリマーの長期間使用に関する温度安定性は約260

℃であり、これは工業のカルボニル化法につき特に実用的である。

他の好適ポリマーは、たとえばレイレックス（商標）402および225として市販入手しうるような他の架橋ポリ（4-および2-ビニルピリジン）コポリマーを包含する。これらのうち、レイレックス（商標）225は2-ビニルピリジンと市販入手しうるジビニルベンゼンとの25%架橋コポリマーである。レイレックス（商標）402は4-ビニルピリジンと市販入手しうるジビニルベンゼンとの2%架橋コポリマーである。他の該当する面において、レイレックス（商標）225はその性能において上記レイレックス（商標）425と同様である。レイレックス（商標）402はレイレックス（商標）225および425の約60メッシュ〜若干低い粒子寸法を有するビーズ型とは異なり顆粒状粉末であるが、長期間の使用につき約225℃の許容しうる最高温度を有する。

レイレックス（商標）ポリマーの他にピリジン基もしくはピリジル基を有する他のポリマーも本発明の触媒を作成するのに適している。これらはたとえばKEX（商標）316ポリマーアミン樹脂のようなポリマーを包含する。ビニルピリジンを含有する架橋ポリマーは、トルエン中での過酸化ベンゾイルおよびヒドロセルロース、塩化ナトリウムおよび水素化ナトリウムの水溶液の存在下における適するビニルピリジンとジビニルゼンベンとスチレンとの反応により作成することができる。ポリ（4-および2-ビニルピリジン）コポリマーおよびその作成に関するさらなる詳細は米国特許第5,155,261号に見ることができる。

第VII族貴金属物質は任意の第VII族貴金属含有化合物であって、不溶性ポリマー支持体の修飾四級化もしくはアルキル化ピリジン基に結合して活性カルボニル化触媒を生成することができる。適する金属はロジウムもしくはイリジウムである。

不均質触媒の作成に有用な適するロジウム含有化合物の例は $RhCl_3$ 、 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 、 $RhCl_3$ 水和物、 $RhBr_3$ 水和物、 RhI_3 、 $Rh(OH)_3$ 、 Rh_2O_3 、および酢酸ロジウムである。

不均質触媒の作成に有用な適するイリジウム含有化合物の例は $IrCl_3$ 、 IrI_3 、 $IrBr_3$ 、 $[Ir(CO)_2]_2$ 、 $[Ir(CO)_2Cl]_2$ 、 $[Ir($

$\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3\text{I}_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、イリジウム金属、 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、酢酸イリジウム、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ およびヘキサクロイリジウム酸 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ を包含し、好ましくはイリジウムの塩素フリー錯体、たとえば酢酸塩、蓚酸塩およびアセト酢酸塩である。

支持体における金属物質は、典型的には支持触媒の8重量%まで、好ましくは0.05～4重量%にて存在させる。

不均質触媒は好ましくはさらに促進剤をも含む。適する促進剤はルテニウム、オスミウム、タングステン、レニウム、亜鉛、カドミウム、イリジウム、ガリウムおよび水銀から選択される。好ましくは促進剤はルテニウムおよびオスミウムから選択される。

促進不均質触媒の作成に有用な適するルテニウム含有化合物の例は塩化ルテニウム(III)、塩化ルテニウム(III)三水塩、塩化ルテニウム(IV)、臭化ルテニウム(III)、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、蟻酸ルテニウム(III)、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$ 、テトラ(アセト)クロルルテニウム(II, III)、酢酸ルテニウム(III)、プロピオン酸ルテニウム(III)、酪酸ルテニウム(III)、ルテニウムペンタカルボニル、トリルルテニウムドデカカルボニルおよび混合ルテニウムハロカルボニル、たとえばジクロロトリカルボニルルテニウム(II)ダイマー、ジプロモトリカルボニルルテニウム(II)ダイマーおよび他の有機ルテニウム錯体、たとえばテトラクロルビス(4-シメン)ジルテニウム(II)、テトラクロルビス(ベンゼン)ジルテニウム(II)、ジクロル(シクロオクター-1,5-ジエン)ルテニウム(II)ポリマーおよびトリス(アセチルアセトネート)ルテニウム(III)を包含する。

促進不均質触媒の作成に有用な適するオスミウム含有化合物の例は塩化オスミウム(III)(水和物および無水)、オスミウム金属、四酸化オスミウム、トリオスミウムドデカカルボニル、 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}]$

$2]_2$ 、 $[Os(CO)_3I_3]^-H^+$ 、ペンタクロルーμ-ニトロドジオスミウムおよび混合オスミウムハロカルボニル、たとえばトリカルボニルジクロルオスミウム(II)ダイマーおよび他の有機オスミウム錯体を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するタングステン含有化合物の例は $W(CO)_6$ 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WBr_5 、 WI_2 もしくは $C_9H_{12}W(CO)_3$ および任意のタングステンクロルー、ブローモもしくはイオドーカルボニル化合物を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するレニウム含有化合物の例は $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Re(CO)_5Cl$ 、 $Re(CO)_5Br$ 、 $Re(CO)_5I$ 、 $ReCl_3 \cdot xH_2O$ 、 $[Re(CO)_4I]_2$ 、 $[Re(CO)_4I_2]^-H^+$ および、 $ReCl_3 \cdot yH_2O$ を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するカドミウム含有化合物の例は $Cd(OAc)_2$ 、 CdI_2 、 $CdBr_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $Cd(OH)_2$ およびアセチルアセトン酸カドミウムを包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適する水銀含有化合物の例は $Hg(OAc)_2$ 、 HgI_2 、 $HgBr_2$ 、 $HgCl_2$ 、 Hg_2I_2 および Hg_2Cl_2 を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適する亜鉛含有化合物の例は $Zn(OAc)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 ZnI_2 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ およびアセチルアセトン酸亜鉛を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するガリウム含有化合物の例はアセチルアセトン酸ガリウム、酢酸ガリウム、 $GaCl_3$ 、 $GaBr_3$ 、 GaI_3 、 Ga_2Cl_4 および $Ga(OH)_3$ を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するインジウム含有化合物の例はアセチルアセトン酸インジウム、酢酸インジウム、 $InCl_3$ 、 $InBr_3$ 、 InI_3 、 InI および $In(OH)_3$ を包含する。

各促進剤と第VIII族金属物質とのモル比は好適には0.1:1~15:1、好ましくは0.5:1~10:1の範囲である。

本発明の方法は好適には1~500 barg、好ましくは10~60 bar

gの範囲の全圧力にて操作される。

この方法は好適には50～250℃の範囲の温度にて行われ、実用的な上限操作温度は触媒の熱安定性に依存する。好ましくは温度は100～200℃の範囲、特に好ましくは150～200℃の範囲である。

この方法はバッチ法もしくは連続法として、好ましくは連続法として操作することができる。

以下、比較試験および実施例により本発明を説明する。

レイレックス（商標）425樹脂からの予備形成触媒の作成

樹脂は濡れた（40～50％）状態で供給された（レイリー・インダストリース・インコーポレーション社）。水をメタノールで除去した。乾燥樹脂を室内の温度および圧力にてメタノール溶剤中で過剰の沃化メチルにより四級化させた。次いで樹脂をメタノールで洗浄して、未反応沃化メチルで除去すると共に空気乾燥させた。

実験

全ての実験は、デイスパーシマックス（商標）攪拌器と液体触媒注入施設と現場での液体試料採取システムと冷却コイルとが装着された300mlの Hastelloy B2（商標）オートクレーブを用いて行った。オートクレーブへのガス供給部はバラスト容器から設け、供給ガスを供給してオートクレーブを一定圧力に維持した。反応過程における或る時点にてガス吸収の速度を用いて速度とロジウム変換率（酢酸モル数／ロジウムモル数／h）を特定の反応器組成（低温脱ガス容積に基づく反応器組成）を計算した。

各バッチのカルボニル化実験につき、レイレックス樹脂をオートクレーブに充填した。次いで反応器を窒素で圧力試験すると共に、ガス試料採取システムを介し排気した。次いでオートクレーブに一酸化炭素（3 x 5 bar g）をフラッシュさせた。反応組成物の残余の液体成分を次いで液体添加ポートを介しオートクレーブに充填した。次いでオートクレーブを一酸化炭素（典型的には4 bar g）で加圧し、反応温度190℃まで攪拌（1500 rpm）しながら加熱した。次いで全圧力を所望の操作圧力（30 bar g）まで上昇させ、これにはバラスト容器から一酸化炭素を供給した。反応器圧力を、実験全体にわたりバラスト

容器からのガスの供給により維持した ($\pm 0.5 \text{ bar g}$)。バラスト容器からのガス吸収を実験の過程全体にわたりデータログ設備により測定した。実際の反応温度を所望反応温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に、ユーロターム (商標) コントローラに接続された加熱外套により維持した。さらに、冷却コイルにより過剰の反応熱を除去した。反応の終了後、バラスト容器を分離すると共に試料採取システムを反応器液でフラッシュさせ、次いで試料を採取すると共に ICP によりロジウムにつき分析した。次いで反応器を冷却コイルに使用により急速冷却させた。ヘッドスペースのガスおよび液体生成物を試料採取し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

比較試験 1

「低水」条件下でのベースライン反応

バッチ式オートクレープに、圧力試験に先立ちレイレックス (商標) 425 樹脂 (25 ml、15.8 g) を充填した。このオートクレープに、沃化メチル (20 g、0.14 モル) と酢酸 (54.9 g、0.91 モル) と酢酸メチル (50.1 g、0.68 モル) と水 (13 g、0.72 モル) と $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.128 g、0.33 ミリモル) とを酢酸 (12.0 g、0.2 モル) に溶解して充填した。

酢酸メチル濃度 (一酸化炭素) が 20 重量% であると計算された際、反応速度は 1098 Rh 変換率/h r であると計算された。10 重量% の酢酸メチル濃度にて、反応速度は 586 Rh 変換率/h r であった。

液体試料は 7.5 % の酢酸メチル、2.3 % の水および 12.2 % の沃化メチルにて 0.7 ppm の Rh を含有した。

比較試験 2

「高水」条件下でのベースライン反応

バッチ式オートクレープにレイレックス (商標) 425 樹脂 (25 ml、15.8 g) を圧力試験に先立ち充填した。このオートクレープに、沃化メチル (20 g、0.14 モル) と酢酸 (48.0 g、0.80 モル) と酢酸メチル (50.0 g、0.68 モル) と水 (20 g、1.11 モル) と $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.12 g、0.33 ミリモル) とを酢酸 (12.0 g、0.2 モル)

に溶解して充填した。

酢酸メチル濃度（一酸化炭素）が20重量%であると計算された際、反応速度は1558 Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて、反応速度は892 Rh変換率/h rであった。

液体試料は5.5%の酢酸メチル、6.1%の水および12.1%の沃化メチルにて20.8 ppmのRhを含有した。

比較試験1および2は本発明の実施例でない。何故なら、カルボニル化を水素の不存在下に行ったからである。これらは単に比較の目的で含ませる。

実施例 1

「低水」条件下における水素の存在下でカルボニル化

バッチ式オートクレーブにレイレックス425樹脂（25 ml、15.3 g）を圧力試験に先立ち充填した。このオートクレーブを水素（3 x 5 bar g）でフラッシュし、次いでオートクレーブに沃化メチル（20.1 g、0.14 モル）と酢酸（55.6 g、0.93 モル）と酢酸メチル（50.0 g、0.68 モル）と水（13.0 g、0.72 モル）と $[Rh(CO)_2Cl]_2$ （0.1298 g、0.33 ミリモル）とを酢酸（12.0 g、0.2 モル）に溶解して充填した。オートクレーブを1 bar gの水素で加圧し、次いで加熱に先立ち3バーの一酸化炭素で加圧した。

酢酸メチル濃度が20重量%であると計算された際、反応速度は1166 Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて反応速度は606 Rh変換率/h rであった。

液体試料は6.4%の酢酸メチル、2.1%の水および12.1%の沃化メチルにて0.2 ppmのRhを含有した。

実施例 2

「高水」条件下における水素の存在下でのカルボニル化

バッチ式オートクレーブにレイレックス425樹脂（25 ml、13.2 g）を圧力試験に先立ち充填した。このオートクレーブを水素（3 x 5 bar g）でフラッシュし、次いでオートクレーブに沃化メチル（20.0 g、0.14 モル）と酢酸（47.9 g、0.80 モル）と酢酸メチル（50.0 g、0.68

モル)と水(20.0 g、1.11モル)と $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.127 g、0.33ミリモル)とを酢酸(12.0 g、0.2モル)に溶解して充填した。オートクレーブを1 bargの水素で加圧し、次いで加熱に先立ち3バールの一酸化炭素で加圧した。

酢酸メチル濃度が20重量%であると計算された際、反応速度は1584 Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて反応速度は926 Rh変換率/h rであった。

液体試料は7.1%の酢酸メチル、6.5%の水および12.2%の沃化メチルにて12.1 ppmのRhを含有した。

実施例3

「高水」条件下における水素の存在下でカルボニル化

バッチ式オートクレーブにレイレックス425樹脂(25 ml、13.4 g)を圧力試験に先立ち充填した。このオートクレーブを水素(3 x 5 barg)でフラッシュし、次いでオートクレーブに沃化メチル(20.1 g、0.14モル)と酢酸(48.5 g、0.81モル)と酢酸メチル(50.0 g、0.68モル)と水(20.0 g、1.11モル)と $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.126 g、0.32ミリモル)とを酢酸(12.0 g、0.2モル)に溶解して充填した。オートクレーブを4 bargの水素で加圧し、次いで加熱に先立ち9バールの一酸化炭素で加圧した。反応の際のオートクレーブの全圧力を33 bargに維持した(すなわち、比較試験2と対比するため一酸化炭素の分圧を維持する)。

酢酸メチル濃度が20重量%であると計算された際、反応速度は1913 Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて反応速度は1113 Rh変換率/h rであった。

液体試料は4.6%の酢酸メチル、5.8%の水および12.1%の沃化メチルにて15.2 ppmのRhを含有した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/GB 98/01726		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C51/12 C07C53/08		
According to this national Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
A	DATABASE WPI Week 9741 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-435993 XP002077608 8 CN 1 115 688 A (CHEM INST CHINESE ACAD SCI), 31 January 1996 see abstract	1
A	US 5 360 929 A (DERRICK J. WATSON) 1 November 1994 cited in the application see column 4 - column 7; examples 1,6,8 see column 8; claims	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
16 September 1998	24/09/1998	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010	Authorized officer Kinzinger, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/GB 98/01726

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 250 189 A (CELANESE CORPORATION) 23 December 1987 see page 5, line 21 - line 35 see page 8, line 37 - line 57 see page 17 - page 19; claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/GB 98/01726

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5360929 A	01-11-1994	BR 9400685 A	27-09-1994
		CA 2115530 A	26-08-1994
		CN 1102177 A	03-05-1995
		DE 69409421 D	14-05-1998
		DE 69409421 T	06-08-1998
		EP 0612712 A	31-08-1994
		FI 940869 A	26-08-1994
		JP 6279348 A	04-10-1994
		MX 9401438 A	31-08-1994
		NO 940623 A	26-08-1994
		SG 46150 A	20-02-1998
EP 250189 A	23-12-1987	CA 1299195 A	21-04-1992
		HK 46592 A	03-07-1992
		JP 2110224 C	21-11-1996
		JP 8005839 B	24-01-1996
		JP 62298549 A	25-12-1987
		MX 170474 B	25-08-1993
		US 4994608 A	19-02-1991